

PREPARATION OF POLY (ORGANOSILOXANE)

Publication number: JP56166230

Publication date: 1981-12-21

Inventor: OSADA YOSHIHITO; HASHIZUME MASABUMI;
TSUCHIDA HIDETOSHI

Applicant: OSADA YOSHIHITO

Classification:

- **International:** C08G77/00; C08G77/06; C08G77/00; (IPC1-7):
C08G77/06

- **European:**

Application number: JP19800070372 19800527

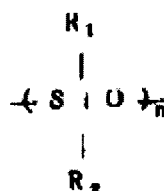
Priority number(s): JP19800070372 19800527

Report a data error here

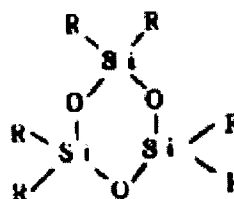
Abstract of JP56166230

PURPOSE: To enable the ring opening polymerization of cyclic organosiloxane compound extremely easily and in high yield, and to obtain a poly (organosiloxane) directly, by bringing a specific cyclic organosiloxane compound into contact with plasma.

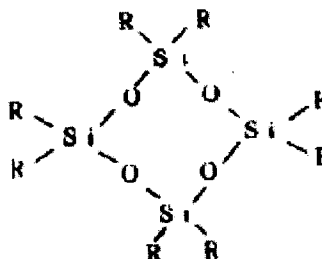
CONSTITUTION: A cyclic organosiloxane compound shown by the formula I (R1 and R2 are organic substituent and partially inorganic substituent; n is positive integer of 2-12) preferably compound shown by the formula II or III, is brought into contact with plasma to give a poly (organosiloxane). R1 and R2 are preferably (al)alkyl, aryl, (al)alkoxy, alacyl, etc. Preferably plasma is generated under reduced pressure 0.0001-100Torr at low impressed voltage 20-1,000 watt to carry out the reaction.



I



II



III

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—166230

⑬ Int. Cl.³
C 08 G 77/06

識別記号

庁内整理番号
7019—4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981)12月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ ポリ(オルガノシロキサン)の製造方法

⑯ 発明者 橋爪正文

土浦市右楔町宮塚2939

⑰ 特 願 昭55—70372

⑰ 発明者 土田英俊

⑱ 出 願 昭55(1980)5月27日

東京都練馬区関町1の141

特許法第30条第1項適用 昭和55年5月1日

発行高分子学会予稿集(1980・29巻)に発表

⑲ 出 願 人 長田義仁

水戸市石川1の3835の1

⑳ 発明者 長田義仁

㉑ 代理人 弁理士 鈴江武彦 外2名

水戸市石川1の3835の1

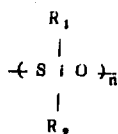
明細書の添付(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称

ポリ(オルガノシロキサン)の製造方法

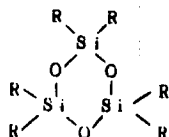
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式

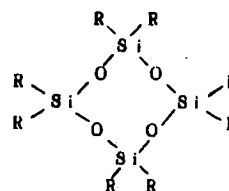


(ここで、 R_1 および R_2 の各々は、独立に有機置換基および一部無機置換基、および n は2ないし12の正の整数)で示される環状オルガノシロキサン化合物をプラズマと接触させることを特徴とするポリ(オルガノシロキサン)の製造方法。

(2) オルガノシロキサン化合物が式



または



(ここで、各 R は R_1 または R_2 と同じ)で示される特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) R_1 または R_2 がアルキル基、アールアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アールアシル基、アシロキシ基、アールアルコキシ基、アルキルイミノ基、ビニル基、アリル基またはこれらのハロゲン誘導体である特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法。

(4) R_1 または R_2 の一部が、水素、ハロゲンまたは水酸基である特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法。

(5) 0.0001トルないし100トルの減圧下、20ないし1000ワットの低印加電力でプラズマを発生させることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載

の方法。

- (16) オルガノシロキサン化合物が気相、液相または固相状態にある特許請求の範囲第5項記載の方法。
- (17) オルガノシロキサン化合物の蒸気圧を温度制御によつてプラズマ発生状態とし、この蒸気を用いてプラズマを発生させることを特徴とする特許請求の範囲第5項または第6項記載の方法。
- (18) オルガノシロキサン化合物を凝縮相状態でプラズマと接触させることを特徴とする特許請求の範囲第5項、第6項または第7項記載の方法。
- (19) プラズマを直流または50ないし数十メガヘルツの周波数領域にわたつて発生させることを特徴とする特許請求の範囲第5項ないし第8項のいずれかに記載の方法。
- (10) プラズマと接触後常温または昇温下で反応系をそのまま、または媒体中に放置することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

能基をもつ2種以上の単量体の重縮合、(3)環状シロキサン低重合体の接触開環重合のいずれかの方法によつて製造されている。

上記(1)の方法では SiX ($\text{X} = \text{ハロゲン、OR'、-OCOR'、-NHR'}$ など)を加水分解するとシラノールが生成し、同時に分子間縮重合がおこり、シロキサン結合を形成する。(2)の方法は $\text{Si-X} + \text{YOSi} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{XY}$ で表わされ、最もよく用いられる官能基の組合せは、 SiCl と SiOR' である。(3)の方法では低分子量環状オルガノシロキサンを酸又は塩基触媒存在下で処理すると開環重合し、重合体を得られる。

これらの(1)~(3)の方法は、いずれも溶液系の反応で平衡反応であるため、所定の構造を有する重合体を得るには、反応条件を厳密に制御することが必要である。又、酸、塩基、無機塩等を触媒として利用する上記の重合法において、これらの触媒は解重合をもたらし、かつ生成重合体の変性を誘起するので完全に除去する必要が

法。

3. 発明の詳細な説明

この発明はポリ(オルガノシロキサン)の製造に係り、特に有機置換シロキサン環状化合物から、ポリ(オルガノシロキサン)を直接製造する方法に関する。

近年、材料に関する厳しい要求から、無機高分子材料が脚光を浴びているが、そのうち、シリコンポリマーは、その代表的なものである。シリコンポリマーのうち、最も重要なものはポリオルガノシロキサン(シリコンポリマー)でこれらは、すでに樹脂、ゴム、油等の形で市販商品となつている。それらが示すユニークな諸特性、たとえば優れた耐熱、及び耐寒性、粘弾性やゴム弾性、小さな温度係数、機水性等の界面特性、光、水、電場、放電等の作用に対する耐久性、優れた電気絶縁性等から、現在、世界各国で工業生産されている。

これらのシリコンポリマーは通常(1)ケイ素官能性単量体の加水分解・重縮合、(2)異なる官

ある。

上記の諸点及び生成重合体の加工上の利点等から重合反応を上述のような溶液相、触媒反応によらず放射線(特に γ 線)や電子線等いわゆる高エネルギー照射法によつて、直接固相(ないし、出発原料の融点によつては液相)から重合しようとする試みがなされている。

たとえば、S. Lawtonらは、前に述べた環状シロキサン化合物のうち、 $\text{R} = \text{CH}_3$ (メチル)の環状3量体、ヘキサメチルシクロトリシロキサン〔以下(SiOMe_3)と略す〕に対し800キロボルトの高エネルギー電子線装置をもちいて照射を行なつたところ、融点(64℃)近傍においてのみ、実に 2.3×10^6 レントゲン照射後、ようやく約20%の収率で架橋重合体を得たに過ぎない。これは本発明者らの行なつた照射線量0.0192レントゲン/秒 0.192レントゲン/秒に従がつて計算すると、それぞれ40ヶ月、4ヶ月の日数を要した事になる。(E. J. Lawton, W. T. Grubb, J. S. Balwit, J.

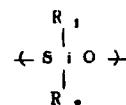
Polywir Sci., 19, 455 (1956))。この場合、母体状態では重合しない。又、 $R=CH_3$ の環状4量体、オクタメチルシクロテトラシロキサン〔以下、 $(SiOMe)_4$ と略す〕の場合には、相当する2量体（ビスヘプタメチルシクロテトラシロキサニルメタンないしジヘプタメチルシクロテトラシロキサン）が得られたのみであつた。（S.W. Kantor, U.S. Pat. 2766220 (1956), Claims. Abstr. 51, 3181 (1957)）。

一方、ガンマー線の場合には、 $(SiOMe)_4$ に対し、 5×10^5 レップの線量で照射後、10%の収率（W. Burlant, C. Taylor, J. Polymer Sci. XL I issue 138, 547 (1959)）で、また $(SiOMe)_4$ の場合には、その融点（17.5℃）近傍の狭い温度範囲に於いてのみ固相で重合する。（田畑米穂、木村治隆、相文江寛、工化誌 67, 1274 (1964)）。しかし、その重合効率極めて悪く、線量率 1.4×10^5 ラッド/時間で100時間後に5%程度の収率で架橋

重合体を得られるのみである。前述したように重合触媒の除去の心配のないこのような高エネルギー照射重合法において、より効率のよい実用的な重合法の開発が熱望されていた。

この発明は、上記のような事情を背景になされたものであり、その目的とするところは、環状オルガノシロキサン化合物から低エネルギー、低圧で効率良くポリ（オルガノシロキサン）を直接的に製造するための方法を提供することである。

すなわち、この発明によれば、一般式



（ R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に有機置換基および（又は）一部無機置換基、 n は2から12までの正の整数）で示される環状有機置換シロキサン化合物（環状オルガノシロキサン）をプラズマと接触させることを特徴とするポリ（オルガノシロキサン）の直接製造が提供される。

この発明は酸、塩基、触媒等の共存下、母体中で縮重合を行なう従来の重合反応と異なり、環状シロキサンの開裂に要するエネルギーをプラズマによつて供給し、よつて直接的に重合体を得ようとするものである。

この発明でもちいられるオルガノシロキサン環状化合物は、一般式 $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ \text{---Si---O---} \\ | \\ R_2 \end{array}_n$ で表わされ、

R_1 、 R_2 は同一であつても異種の置換基であつても構わない。 n は環状化合物を構成するシロキサン結合の数を示す事になるが $n=2$ から $n=12$ 程度の化合物が現在一般的であるが、この数値に特別限定するものではない。これら一群の化合物のうち、 $R_1=R_2=CH_3$ 、 C_6H_5 、 $n=3$ 又は4の化合物は、とりわけよく知られており、重要な工業試薬、中間体である。

上記有機置換環状シロキサン化合物と接触させるプラズマでは安定なもの、特にグロー放電による低温プラズマである事が好ましい。この

ような低温プラズマは通常、減圧下、好ましくは0.01トルないし、100トルの間の圧力下にある気体に電圧を印加する事によつて得られる。電圧は市販のラジオ周波数領域、たとえば、90キロヘルツないし13.56メガヘルツの同調回路付きプラズマ発生装置を用い、電極を通じて印加する事ができる。この電極として、たとえばコイル状電極や平行板電極を用いる事ができる。電極は減圧気体内部に設置（内部電極方式）しても反応器の外部（外部電極方式）に設置しても構わない。

プラズマの発生源としての気体は有機置換シクロシロキサン自体の気体分子を利用したものであつても良いし、又水素、メタン、窒素、アルゴン、エチレン等任意の気体でもよい。いずれの場合であつても重合反応器形状、電極の形状及びその間隔、印加電圧等に応じて最適な気体圧力を選択する事が安定なプラズマを得る上で肝要である。

この発明において、プラズマ発生に用いる印

加電圧は通常50ボルトないし1000ボルトの範囲内で電流は10ミリアンペアないし10アンペアの範囲内で適宜選ぶことができる。

上記有機電換環状シロキサン化合物は、気相、液相、又は固相の状態ではプラズマと接触させる事ができ、反応はそれぞれに応じて気相反応、液相反応、または固相反応となる。気相状態の有機電換シロキサンは固体状原料または液体状原料を減圧下で必要に応じて冷却又は加熱しながらプラズマ照射する事によつて重合反応が進捗する。この気相反応においては生成重合体は反応器内部、通常、反応器内壁上に付着、生成する。得られる重合体は不溶性薄膜状の高重合体が多い。

液相状態のオルガシクロシロキサンは、それ自身が液状の場合にはそのまま、固体の場合には加熱溶解する事によつて、あるいは、液状、固体いずれの場合でもベンゼン、トルエン、アルコール等の溶媒に溶解する事によつて得られる。あるいは、他の化学試薬や重合体の共存下

または固相重合の場合には、プラズマとの接触面積が重合体を収率よく得る上で重要な要因であり、プラズマと接触している液面あるいは固体表面を、カニヤセ等によつて適宜変化せしめ、表面を新しくする事も一法である。生成重合体の構造はいりまでもなくこうした操作によつて変化する。

プラズマとの接触時間は任意であるが、数秒程度のプラズマ照射によつてさえ、シロキサン重合体はただちに生成する場合がある。又、長時間、例えば数時間プラズマを照射すれば、重合体の収率は向上する。

こうして得られるポリ(オルガノシロキサン)は有機電換基の数や種類によつても異なるが、一般に印加電力が大きく、又、プラズマとの接触時間が長い程、重合体収率が大きくなる。生成物は太別して、網目状高重合体、綿状高重合体、オイル状オリゴマーであり、これらの生成物の反応比率はプラズマ印加電力、プラズマ照射時間、反応物形状等に密接に関連している。

に浸漬、懸濁させてもよい。しかしいずれの場合においても安定なプラズマを継続的に発生させるべく、反応系中の蒸気圧を漏度等によつて適宜コントロールする事が必要である。

一方、固体状態で環状シロキサンに対しプラズマ照射する場合には、反応物質が固体状態ならばそのまま液状物質の場合には冷却し固化せしめてからプラズマ照射する。反応物質が常漏で固体状態であつても蒸気圧を制御するために、必要に応じて冷却する場合も多い。具体的には、液状あるいは固体状の環状オルガノシロキサンの場合には、これをガラス製の反応器に仕込み、この反応器を適当な減圧手段によつて減圧し、有機電換環状シロキサンを、それ自身一部気化させるか、又はアルゴン等、他の気体によつて反応器内部の気体圧力を調節した後電極間に電圧を加える事によつてプラズマを発生させ、これと接触せしめる。この際、高周波テスラー管等をもちいて反応器に対し刺激を加える事によつて、放電開始が容易になる場合がある。液相

又、プラズマと接触後、常温又は加温下で数日以上放置し、いわゆる後重合させる事によつて重合体の生成量及び分子量を増大させる事ができる。後重合はプラズマ照射後、そのまま継続しておこなう事もできるし、適当な溶媒、非溶媒に浸漬してから行なう事もできる。

以上述べたように、この発明によつて気相、液相または固相にある有機電換環状シロキサンをプラズマと接触させる事によつて、従来、高速電子線やガンマ線等によつて甚だ困難又は不可能であつた環状オルガノシロキサンを極めて容易に克つ高収率で開環重合できるよりのなつておきかりでなく、その設備や消費エネルギー取り扱い法、安全性等いずれの面をとつてみても前記方法に格段に優れている。又、液体増殖状態においても重合する事ができる。更に、従来の酸、塩基、その他無機塩類等を用いた縮重合法等に比較しても、前述のように解重合をもたらす触媒が残存している心配がないし、任意の厚さの薄膜や、コーティング、被覆等、直接

成型上の観点からも有利である。ところで近年プラズマ重合が注目を集め、基礎応用の面での研究の進展が著しい。しかしながらこれら従来のプラズマ重合の一般的な方法は主として有機化合物を気体状態ならばそのまま、液体物質ならば一度気化させ、減圧下で反応物を気相状のまま直接プラズマ化させて担体上に薄膜を得ようとするものである。こうして得られる重合体薄膜は、通常2〜3分子ごとに架橋し、その構造は新しいプラズマ化学反応の為、出発物質とは著しく異なつた化学構造を有しており、出発原料物質が本来発現されるべき物理的・化学的諸性質が失なわれてしまつてゐる。又、これらの生成物は通常高い網目構造を有し、いりまでもなく不融不溶であり、成型性はもちろんの事、バルク物質として、重合体を取り出す事が極めて困難であつた。この発明は従来からのこうした気相プラズマ重合法とは本質的に異なり、主たる重合反応の場は液相あるいは固相のいわゆる凝縮相である。即ち、従来法はプラズマ状態に

ある気相そのものが重合体薄膜生成の開始、生長、停止、分岐、再開などあらゆる反応プロセスの反応場であり、したがつて重合速度はもち論のこと生成重合体の構造や分岐度等を調節する事が不可能であつた。これに対し、この発明におけるプラズマ開始重合法はプラズマを重合反応を行なう為のひとつのエネルギ源としてとらえている。従つて重合開始反応はプラズマ状態にある気相であるが、つづく重合生長反応以降は環状シロキサン液相あるいは固相内部であつて、プラズマの場そのものではない。それ故に本発明においては、プラズマ照射条件によつて重合体構造や生成物の反応比率、特に高重合体網目構造や分岐度、網目重合体反応比率、オリゴマーの反応収率等を変化、調節することが可能なのである。

更に、本発明においては、重合反応の主要な過程が液相、ないし固相の凝縮相でおこるので、生成重合体は固体粉末あるいは多量の固体塊状物質として容易に取り出す事が出来、これを必

要に応じ加工ないし担体と共に成型充増加工する事が出来る事も大きな特徴である。シリコン樹脂の優れた耐熱耐寒性、絶縁性、耐薬品性等を考慮し、その用途は広い。電気部品のウニス電線被覆等は容易に考えつく一例である。生成重合体が塊状物質として取り出す事ができない、ないしは取り出す事の大変困難な従来のプラズマ重合法とは異なり本発明の大きな有利点でもある。生成したポリ(オルガノシロキサン)が後述するように出発原料物質の化学構造をそのまま維持し、従来のプラズマ重合生成物のような化学構造の破壊がない。従つて原料物質固有の各種化学的・物理的諸特性が本発明による重合法によつて得た重合体の場合にはそのまま残存され様々の広い用途が可能となるのである。

以下具体的実施例を述べる。

実施例1

ヘキサメチルシクロトリシロキサン結晶5gをストッブコック付きの容量50mlの丸底フラスコに入れ、このフラスコを0.1トルに減圧

したガラス製真空装置に連結した。ついで、同調回路付き13.56メガヘルツの市販のプラズマ発生器に連結した縦120mm、幅90mm、厚さ約3mmの銅製平行電極板(間隔50mm)間に丸底フラスコを挿入し、フラスコを適宜冷却しながら100ワットの出力で加電すると、グロー放電を開始しプラズマが発生した。60分間プラズマを照射する間、上記試料は一部溶解した。また、蒸気圧上昇に伴ないプラズマが消散するときは適宜-50℃程度に冷却し試料を固化させた後、再びプラズマを発生させた。

全プラズマ照射時間が60分間に達したところで反応物を取り出し、大量のベンゼン中に溶解し、かき混ぜた。これをろ過して不溶分を得た。これを真空乾燥して白色塊状物(網目状高重合体)を得た。収率は出発原料に対して約45%であつた。

一方、上記ろ液は蒸気によつて濃縮後メタノール中で沈でんさせ、これをろ別乾燥して白色の非架橋重合体を得た。収率は約5%であつた。

さらに、メタノール溶液を減圧乾燥したところ無色透明の高粘性油状物が約10%の収率で得られた。これら各生成物の赤外吸収スペクトルを出発原料のそれとともに第1図に示す。図中曲線aは出発原料、曲線bは油状物、曲線cは非架橋重合体、および曲線dは網目状高重合体のものである。この図からわかるように、上記生成物はいずれにおいても $\text{Si}-\text{O}$ 伸縮振動が環状化合物の特性吸収 1020 cm^{-1} および 1087 cm^{-1} の強い2本の吸収に分裂しており、環状シロキサン化合物がプラズマ照射によつて開環重合している。また、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ の吸収(800 cm^{-1})がいずれの場合においても強く存在し、かつ $\text{Si}-\text{H}$ の吸収(2100 cm^{-1})が存在しないことも開環重合していることを支持している。各生成物の元素分析結果を出発原料のそれとともに次に示す。

10 ml をストップコック付き容量100 ml の丸底フラスコに入れ、このフラスコを0.05 トルに減圧したガラス製真空容器に連結した。実施例1と同様のプラズマ発生器およびプラズマ反応器を用い、フラスコを適宜冷却しながら80ワットの出力でグロー放電プラズマを照射し重合をおこなつた。

全プラズマ照射時間が100分間に達したところで反応物を取り出し、実施例1と同様の処理をおこなつたところ、メタノール不溶性乳白色網目状高重合体、メタノール可溶性非架橋重合体および油状オリゴマーをそれぞれ25%、5%および12%の割合で得た。得られた網目状高重合体の赤外吸収スペクトル(曲線e)を出発原料のそれ(曲線f)とともに第2図に示す。この図から、 $\text{Si}-\text{O}$ 伸縮振動が出発環状テトラマーの 1075 cm^{-1} から 1020 cm^{-1} および 1080 cm^{-1} の2本に分裂しており、開環重合していることがわかる。また、 810 cm^{-1} に $\text{Si}-\text{C}$ の吸収が存在し、かつ 2100 cm^{-1} 近傍

	炭素%	水素%
ヘキサメチルシクロトリシロキサン		
(理論値)	32.4	8.1
実測値	31.0	7.6
網目状高重合体	29.2	7.2
非架橋(直鎖状)重合体	30.4	7.4
油状物	30.1	7.3

なお、直鎖状重合体の粘度は $(\eta) = 0.6\text{ dl/g}$ (25°C 、ベンゼン)であつた。

実施例2

ヘキサメチルシクロトリシロキサン結晶5gを実施例1と同様の装置および手法を用い、45ワットの出力で45分間プラズマ照射したところ試料は一部融解しつつ重合した。これを実施例1と同様に処理し、網目状高重合体25%、非架橋重合体10%および油状物20%を得た。これら生成物の赤外吸収スペクトルは実施例1の生成物のそれと同様であり、開環重合していることがわかつた。

実施例3

オクタメチルシクロテトラシロキサン(液状)

に $\text{Si}-\text{H}$ の吸収が存在しないことも開環重合を支持するものである。

実施例4

オクタメチルシクロテトラシロキサン10gを実施例3と同様の装置および手法を用い、120ワットで40分間プラズマ照射した後、そのまま恒温槽中 80°C で40時間放置し、後重合をおこなつた。その後、実施例1と同様に処理したところ、メタノール不溶性高重合体20%、非架橋重合体5%および油状オリゴマー10%を得た。次に、上記油状オリゴマーをメタノール中に約120時間放置したところ、次第に高重合化し、初期量の約30%が白色高重合体へと転化した。

実施例5

ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン5gを実施例4と同様の手法を用い、120ワットで60分間プラズマ照射した後、実施例4と同様の処理をおこなつたところ、約35%の収率で白色高重合体を得られた。この重合体はア

ルコール等有機溶媒に不溶であつたが、エラストマー的性質を示した。

実施例 6

ヘキサフエニルシクロトリシロキサン 5 g を実施例 4 と同様の手法を用い、90 キロヘルツのプラズマ発生器により 50 ワットで 150 分間プラズマ照射したところ、約 15 % の収率で白色高重合体を得た。この重合体はアルコール、アセトン等に不溶であり、比較的堅い粉末で、高い耐熱性を示した。

実施例 7

ヘキサビニルシクロトリシロキサン 3 g を実施例 1 と同様の手法により、80 ワットで冷却しつつ 100 分間プラズマ照射したところ、直ちにゲル状重合体の生成が観察された。実施例 1 と同様の処理をおこなつたところ、約 60 % の収率でゲル状高重合体を得た。

実施例 8

ヘキサ(トリフルオロエチル)シクロトリシロキサン 3 g を実施例 1 と同様の手法を用い、

90 ワットで 90 分間プラズマ照射したところ、ベンゼン不溶性高重合体が約 30 % の収率で得られた。

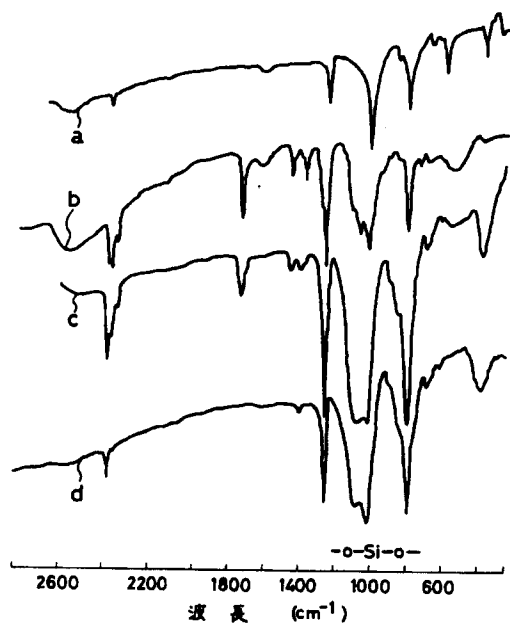
4. 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図はこの発明の方法によつて得た生成物の赤外吸収スペクトルを示す図。

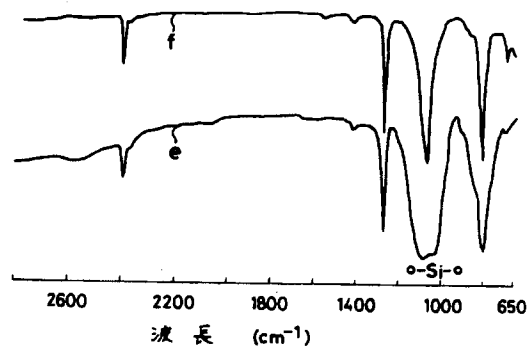
出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

図面の浄書(内容に変更なし)

第 1 図



第 2 図



手続補正書(方式)

昭和55年9月2日

特許庁長官 川原能雄 殿

1. 事件の表示

特願昭 55-70372 号

2. 発明の名称

ポリ(オルガノシロキサン)の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

長 田 義 仁

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号 第17条ビル

〒105 電話 03(502)3181(大代表)

氏名(5847) 弁護士 鈴 江 武 彦

5. 補正命令の日付

昭和 55 年 8 月 26 日

6. 補正の対象

明細書、図面

7. 補正の内容

明細書、図面等(内容に変更なし)